Le Verre De Silice

LE VERRE DE SILICE

LES BASES THÉORIQUES DE L'INDUSTRIE

L'intéressante industrie du verre de silice, née en Angleterre et en Allemagne, implantée depuis quelques années en France et aux États-Unis, a ses origines scientifiques dans les recherches, déjà anciennes, de savants français, parmi lesquels Gaudin, Gautier et Moissan.

Plus récemment, les recherches méthodiques et précises de H. Le Chatelier et de ses élèves ont puissamment contribué aux progrès de nos connaissances sur la silice et les silicates.

Il convient aussi de mentionner les travaux des Anglais Boys, Shenstone, Hutton, Bottomley, Paget; ceux des Allemands Herschkowitsch, Heraeus, Voelker; enfin les belles études des Américains Day, Wright, Rankin et de leurs collaborateurs.

Le physicien Gaudin paraît avoir été le premier à travailler le quartz fondu et à reconnaître ses propriétés essentielles. Il s'est montré expérimentateur habile autant qu'observateur sagace, en dégageant d'emblée les points fondamentaux qui caractérisent la préparation du verre de silice.

Dans sa note du 29 avril 1839 à l'*Académie des Sciences de Paris*, Gaudin « annonce qu'il est parvenu à filer avec une extrême facilité le cristal de roche fondu » ; il fait remettre à l'Académie des échantillons « qu'il a pu plier en écheveau et un autre qu'il a pu enrouler sur un de ses doigts ». Il a constaté que « le cristal de roche fondu se moule assez facilement par pression, qu'il est volatil à une température peu supérieure à son point de fusion » et qu'enfin « la viscosité, dégagée de toute tendance à la cristallisation, est l'état permanent de la silice, sous l'impression du chalumeau à gaz oxygène ».

Dans sa note du 6 mai 1839, Gaudin communique les résultats de nouvelles recherches. « Le cristal de roche fondu, mis entre deux tourmalines, ne laisse apercevoir aucune trace d'anneaux colorés et la plus grande obscurité semble se manifester lorsque les tourmalines sont en croix ». Il s'est « livré, sur la trempe et le recuit du cristal de roche, à quelques essais qui ont donné les résultats les plus inattendus. Si l'on met des fils de cristal dans un tube en platine, soumis à un feu gradué que l'on porte au blanc et qu'on laisse ensuite tomber de lui-même, les fils, au sortir du tube, sont hérissés d'esquilles et presque complètement désagrégés. Si, au contraire, on plonge dans l'eau un fil de cristal de roche rouge-blanc, loin de se briser, il acquiert une cohésion et une élasticité extraordinaires. Si d'un autre côté, l'on fait tomber dans l'eau une larme de cristal, au moment où par la fusion elle se détache d'elle-même, loin de se fendiller et de se briser, elle reste toujours limpide ; soumise au choc du marteau, elle se conduit tout autrement qu'une larme batavique : le marteau rebondit à plusieurs reprises et la larme s'enfonce dans la brique plutôt que de se briser. Ainsi le cristal de roche trempé ressemble à l'acier pour son élasticité et sa ténacité. »

Gaudin « ne doute plus que la viscosité permanente de la silice ne résulte principalement de la constance de son degré de température, produite par sa vaporisation continue. Les composés siliceux se conduisent à peu près comme le cristal de roche. Le grès ou pavé de Paris se file exactement comme lui, avec cette différence que ses fils, au lieu d'être limpides, sont d'un blanc pur, nacré, soyeux et chatoyant très singulier, si bien qu'on les confondrait avec de la soie et que les globules ont jusqu'à un certain point un aspect de perles fines. »

Ainsi, Gaudin avait réalisé, dès 1839, la fusion du quartz et son étirage en fils ou son moulage par pression. Il avait reconnu en outre :

1° Que le quartz fondu est constamment pâteux et jamais fluide, même si l'on cherche à élever la température au-dessus du point de fusion ;

2° Qu'au voisinage du point de fusion, la silice subit déjà une volatilisation abondante;

3° Que par refroidissement, le quartz fondu se solidifie en prenant et gardant l'état vitreux, c'est-à-dire amorphe, et qu'on peut obtenir un verre limpide ;

4° Qu'il est insensible aux variations brusques de température et qu'il accuse une élasticité et une ténacité remarquables ;

5° Que le verre de silice se désagrège par chauffage prolongé ;

6° Que les corps siliceux, tels que le grès, donnent par fusion un verre non plus transparent, mais à aspect nacré et soyeux.

Tous ces faits se sont trouvés confirmés, la plupart ont été précisés et expliqués. Ils forment, dans leur ensemble, le point de départ de l'industrie du verre de silice. Mais, si les principes de cette industrie paraissent relativement simples, les modes de réalisation sont beaucoup plus délicats et les procédés actuels, qui donnent à la fabrication une aisance et une régularité qu'un visiteur non averti risque de confondre avec de la facilité, ont été précédés de tâtonnements longs et souvent pénibles.

Ces tâtonnements ont eu plusieurs causes, dont certaines semblent étrangères au côté technique du sujet. Ils provenaient aussi en grande partie de l'ignorance des propriétés physiques et chimiques des diverses variétés de silice. Ce n'est pas à dire que l'étude de la silice soit aujourd'hui achevée : des points importants sont encore incertains. Mais nos connaissances dans ce domaine ont fait, en ces dernières années, des progrès décisifs qui paraissent montrer, sans ambiguïté, comment il faut concevoir la fabrication et les applications du verre de silice.

Les considérations théoriques dominant, ici comme ailleurs, les questions de réalisation technique, nous résumerons dans une première étude les données scientifiques fondamentales, relatives à la silice : variétés, états allotropiques et leurs transformations, fusion et volatilisation, propriétés physiques et chimiques formant la base des applications du verre de silice. Nous consacrerons une seconde étude à l'exposé des principes de la fabrication, des procédés employés, enfin à l'histoire et à la situation actuelle de cette industrie.

PRINCIPALES VARIÉTÉS NATURELLES ET ARTIFICIELLES DE SILICE

La silice est le corps le plus répandu à la surface du globe, tant à l'état libre qu'à l'état combiné. Les variétés naturelles de silice sont extrêmement nombreuses et leur énumération détaillée serait ici sans intérêt.

La forme la plus fréquente est le *quartz*, silice anhydre cristallisée en individus parfois volumineux, rarement isolés, généralement maclés suivant des orientations diverses. Au type quartz, appartiennent le quartz proprement dit (cristal de roche, quartz hyalin, quartz commun lactescent, etc.), les quartzites, les grès, les sables siliceux, etc. Le quartz a été reproduit par voie sèche et par voie humide. C'est lui qui constitue la matière première, à peu près uniquement employée pour la préparation du *verre de silice*, que l'on appelle aussi pour cette raison, *verre de quartz* ou *quartz fondu*.

On connaît deux autres variétés de silice anhydre cristallisée : la *tridymite* et la *cristobalite*. Elles se présentent toutes deux sous forme de cristaux très petits, souvent microscopiques. On trouve fréquemment la tridymite dans les roches volcaniques ; la cristobalite n'a été rencontrée jusqu'ici que dans un petit nombre d'échantillons et habituellement mélangée à la tridymite. Elles ont été, l'une et l'autre, obtenues artificiellement, mais toujours par voie sèche ; Schwarz a préparé, par exemple, la tridymite en fondant pendant six heures à 1.000° du silicate de soude avec 3 fois son poids de phosphate de sodium et en épuisant le produit par l'eau.

La silice se présente aussi dans la nature en masses concrétionnées, dont le type est la *calcédoine*, et dans lesquelles le microscope seul permet de reconnaître une structure cristalline fibreuse. Suivant l'orientation des fibres par rapport aux axes cristallographiques, on dis-



tingue plusieurs sortes de calcédoine (calcédoine proprement dite, quartzite, lutécine, pseudo-calcédonite). Dans le type calcédoine, rentrent l'agate, le silex, la meulière, etc. Toutes ces variétés renferment une petite proportion d'eau.

La silice naturelle dite *hydratée* (opale, tripoli, geysérite, hyalite, etc.), ne manifeste plus, même au microscope, de structure cristalline, soit que les cristaux soient trop petits, soit qu'il s'agisse vraiment de variétés amorphes. Il en est de même de la silice hydratée artificielle ou silice *précipitée*, que l'on prépare au laboratoire par différents moyens et qui, par calcination, donne de la silice anhydre pulvérulente.

Enfin la fusion d'une variété quelconque de silice donne un produit vitreux, anhydre et amorphe, dont nous nous proposons précisément d'étudier ici les propriétés et la fabrication.

Mais le verre de silice se rencontre aussi à l'état naturel, principalement dans les roches volcaniques et dans les fulgurites. Ainsi qu'il était à prévoir, ses propriétés sont les mêmes que celles du produit artificiel. Lacroix a décrit en 1915 diverses formes observées par lui et il a donné, au minéral amorphe de silice fondue naturelle, le nom de « *lechateliérite* », en l'honneur du savant « dont les beaux travaux sur la silice en général et notamment sur les changements d'état du quartz sont bien connus de tous ».

SILICE ANHYDRE ET HYDRATÉE

Certaines variétés de silice sont nettement anhydres : par exemple, le quartz, la tridymite, la cristobalite et le verre de silice. Cependant une variété fibreuse de tridymite, la lussatite, renferme 7 % d'eau.

Les autres espèces contiennent des proportions très variables d'eau. Celles du type calcédoine en renferment 0,5 à 4 % ; celles du type opale, 3 à 11 %. Les silices gélatineuses précipitées en retiennent jusqu'à 90 % ; desséchées progressivement dans le vide, elles ne titrent plus que 3 % d'eau.

L'extrême variabilité de la teneur en eau des silices hydratées, tant naturelles qu'artificielles, a fait naître des doutes sur l'existence d'hydrates définis de silice. Les recherches classiques de van Bemmelen ont établi que la déshydratation de la silice gélatineuse s'effectue sans aucune discontinuité. Les travaux ultérieurs de Le Chatelier, Zsigmondy, Bachmann, etc., ont prouvé d'une manière décisive que la silice existe seulement à l'état anhydre et que les variétés dites hydratées sont constituées par un agglomérat de particules extrêmement fines de silice anhydre, séparées par des espaces capillaires ultramicroscopiques, dont le diamètre serait de l'ordre de $1,10^{-5}$ mm. L'hydratation apparente de la silice est donc un phénomène exclusivement physique.

SILICE CRISTALLISÉE ET AMORPHE

La structure cristalline de la silice est évidente pour le quartz, la tridymite et la cristobalite : on a pu, au microscope, discerner encore des cristaux fibreux dans la calcédoine. La structure des variétés de type opale est inconnue : d'après Le Chatelier, le passage de la calcédoine à l'opale semble être continu et cette dernière serait alors constituée par des éléments cristallins, trop fins pour être discernables au microscope.

D'autre part, la silice vitreuse est certainement amorphe. Mais qu'en est-il de la silice précipitée, gélatineuse ou calcinée ? On ignorait, récemment encore, leur structure ; Le Chatelier inclinait cependant à croire que la silice précipitée calcinée était cristallisée.

Cette opinion s'est trouvée pleinement justifiée en 1917 par les recherches de Kyropoulos, qui, en examinant les anneaux d'interférence produits par les rayons Röntgen, a constaté :

1° Que le quartz et la cristobalite sont bien des corps cristallisés anisotropes, tandis que le verre de silice est amorphe-isotrope et constitué par de la silice monomoléculaire ;

2° Que la silice hydratée (à 20 % d'eau) et l'hydrogel de silice (âgé de 5 ans et à 90 % d'eau) sont absolument amorphes, le gel étant formé de silice polymérisée ;

3° Que la silice précipitée faiblement calcinée (à 3,3 % d'eau) est encore amorphe, mais que, calcinée pendant deux heures à 1.300°, elle donne les anneaux de la cristobalite et accuse une transformation partielle en silice cristallisée.

Tout récemment, M. Braesco a été conduit

aux mêmes conclusions, par la mesure des dilatations de baguettes préparées avec des échantillons provenant d'une même silice précipitée, mais déshydratée à des températures croissantes : 600°, 1.100°, 1.400° et 1.600°. La silice, déshydratée seulement à 600°, se comporte exactement comme la silice vitreuse, dont elle a le faible coefficient de dilatation : toutes deux sont de la silice amorphe. Les autres échantillons ont tous présenté, vers 240°, la dilatation brusque, caractéristique de la cristobalite. La silice précipitée, calcinée à une température supérieure à 1.000°, n'est donc plus de la silice amorphe; elle a été transformée, aux environs de cette température, en silice cristallisée.

FORMES ALLOTROPIQUES DE LA SILICE

Le nombre des formes allotropiques de la silice est relativement considérable : on a caractérisé avec certitude plus de dix variétés, sans parler de celles dont l'identification est incomplète ou douteuse. La silice est donc bien, suivant l'expression de M. H. Le Chatelier, « un véritable protée, dont les variations sont plus nombreuses que celles d'aucun autre corps connu ».

Parmi les variétés qui intéressent l'industrie du verre de silice, on peut distinguer quatre formes principales, dont chacune comporte au moins deux formes secondaires.

Variétés	principales	secondaires
Cristallisées	Quartz	α - Quartz
		β - Quartz
	Tridymite	α - Tridymite
		β - Tridymite
	Cristobalite	α -Cristobalite
		β -Cristobalite
Amorphes	Silice amorphe	Silice précipitée
		Silice vitreuse

Comme on le verra plus loin, toutes ces variétés manifestent des différences de propriétés physiques et même chimiques, bien que leur étude chimique comparative soit à peine ébauchée. Mais de plus, elles peuvent se transformer réciproquement l'une dans l'autre. La connaissance des conditions et des températures de transformation est de la plus grande importance pour les industries céramiques en général et notamment pour celles des briques siliceuses et du verre de quartz.

TRANSFORMATIONS SECONDAIRES DES FORMES PRINCIPALES.

Il existe deux états allotropiques certains de chacune des trois variétés cristallines figurant dans le tableau précédent. Seules, les formes α sont stables à la température ordinaire : les formes β sont des modifications énantiotropes des formes α correspondantes et ne peuvent subsister qu'au-dessus de leur température de transformation Pour les trois variétés, l'équilibre entre les formes α et β est atteint rapidement.

QUARTZ α ET β

L'α-quartz, ou quartz ordinaire, se présente généralement sous forme de prismes hexagonaux, appartenant au système rhomboédrique, par conséquent de symétrie ternaire; il est uniaxe positif. Le β-quartz accuse au contraire une symétrie sénaire et appartient vraiment au système hexagonal.

Le passage de la forme α à la forme β est accompagné d'une variation brusque dans les propriétés physiques. C'est en étudiant la dilatation du quartz que H. Le Chatelier a découvert, en 1890, la forme β ; il a constaté les mêmes anomalies par les mesures de la polarisation rotatoire et de la double réfraction.

La transformation est réversible. Sa température a été évaluée par H. Le Chatelier à 570°-575° ; en 1907, Mügge a obtenu 575° par l'examen des figures de corrosion ; enfin en 1913 Wright et Larsen ont fixé le point de passage à $575 \pm 2°$.

D'après ces derniers auteurs, la réversibilité serait rapide et extrêmement sensible : une variation de 0°,1 de part et d'autre de la tempépature critique suffirait à provoquer la modification. Fenner aurait cependant constaté, dans le retour de la phase β à la phase α, un retard à la réversion, qui se produirait seulement à 570°.

L'α-quartz, résultant de la transformation du β-quartz, conserve, pour ainsi dire, son facies originel et il a des formes cristallines un peu différentes de celles de l'α-quartz formé directement à basse température. Wright et Larsen ont pu ainsi discerner, parmi les roches quartzeuses, celles qui ont pris naissance au-dessus de 575° (granits, porphyres, etc.) et celles qui ont été formées au-dessous de 575° (quartz filoniens, par exemple).



TRIDYMITE α ET β L'α-tridymite se présente en plaques à contour hexagonal, constituées par des macles de microcristaux orthorhombiques, biaxes. La β-tridymite appartient réellement au système hexagonal ; elle est uniaxe positive.

La transformation est rapide et réversible. Le point de passage a été fixé en 1890 par Mallard à 130° ± 5° et en 1911 par Wright à 120°.

En 1913, Fenner aurait observé deux températures distinctes de transformation et il en conclut à l'existence de trois états allotropiques de la tridymite : les formes α_1 β_1 et β_2. Le passage $\alpha_1 \rightarrow \beta_1$ se produirait à 117° ; le passage $\beta_1 \rightarrow \beta_2$, à 163° ; les points de réversion ne seraient pas très nets.

Le fait que la tridymite naturelle est pseudo-hexagonale, tandis que la forme β est vraiment hexagonale, prouve que les cristaux de tridymite ont toujours pris naissance à des températures supérieures à la température critique ; les cristaux α ont gardé la forme géométrique des cristaux primitifs β.

CRISTOBALITE α ET β L'α-cristobalite est en petits cristaux octaédriques, blancs, à macles compliquées ; ces cristaux sont anisotropes, uniaxes négatifs et appartiennent en réalité au système quadratique. Par chauffage, ils deviennent subitement isotropes, en se transformant en β-cristobalite, qui est cubique. Ainsi s'expliquent les octaèdres de la forme α, résultant de la transformation, par refroidissement, de la cristobalite cubique, produite à haute température.

En 1890, Mallard a trouvé que la modification se produisait entre 175° et 180° ; cette valeur a été reconnue certainement trop basse. Ultérieurement, H. Le Chatelier a observé la transformation à 216°, sur une variété de silice, qu'il appelait silice X et qu'il a ensuite identifiée comme étant de la cristobalite. En 1911, Wright fixait le point de passage à 235° ; en 1912, Endell et Rieke donnent 230°.

La transformation est, ici encore, rapide et réversible. Mais Wright avait déjà observé des retards, par des écarts de 10° à 20° de part et d'autre de la température critique. En 1913, Fenner trouve que, suivant le traitement thermique préalable subi par la cristobalite, le point de passage $\alpha \rightarrow \beta$ varie entre 220° et 275°, la température de réversion variant, elle aussi, entre 200° et 240°. On rencontrera, pour le point de fusion de la cristobalite, une anomalie du même genre.

SILICE AMORPHE La silice précipitée, dont le caractère amorphe paraît aujourd'hui démontré, peut être considérée comme une variété allotropique de la silice vitreuse. Il n'est pas douteux que cette dernière est la phase stable de la silice amorphe, aussi bien que la plus stable, à haute température, de toutes les variétés de silice. La silice précipitée serait au contraire une phase instable et il semble bien que, dans la nature, on assiste à la transformation progressive de la silice amorphe, produite à basse température, en silice cristallisée (opale, calcédoine).

De même, on a vu plus haut qu'à partir de 1000°, la silice précipitée se transforme progressivement en cristobalite. On ne saurait donc pas transformer directement la silice amorphe en silice vitreuse, sans passer par la phase cristallisée ; ceci serait d'ailleurs conforme à la loi générale, suivant laquelle on n'arrive à aller d'un état instable à un état stable qu'en passant successivement par les états intermédiaires de stabilité croissante.

Si cependant l'élévation de température est suffisamment rapide pour que les états intermédiaires n'aient pas le temps de prendre naissance, la possibilité apparaît d'un passage direct de la silice précipitée à la silice vitreuse. Il y aurait un avantage théorique assez notable à opérer ainsi, puisqu'on économiserait la chaleur de fusion, qui représente environ le tiers de la chaleur d'échauffement ; mais l'économie d'énergie calorifique, ainsi réalisée, serait plus que compensée par l'augmentation du prix de revient de la matière première.

TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES DES FORMES CRISTALLISÉES

Les trois variétés cristallines : quartz, tridymite, cristobalite, sont susceptibles de se transformer réciproquement l'une dans l'autre. De même que pour les formes α et β, les modifications sont réversibles ; mais elles sont ici très lentes, de sorte que l'étude des conditions de

transformation est beaucoup plus difficile et que bien des points importants ne paraissent pas encore tout à fait éclaircis.

QUARTZ ⇄ TRIDYMITE

On a depuis longtemps observé que le quartz des briques siliceuses, dans les fours à acier ou à porcelaine, passait progressivement à l'état de tridymite. Cette transformation a été ensuite reproduite dans le laboratoire ; mais on a cru d'abord que la modification ne se produisait qu'en présence de minéralisateurs, comme le tungstate de soude, les chlorures de potassium et de lithium ou même la chaux et l'alumine. Il est possible que ces agents catalysent la transformation ; cependant ils ne sont pas indispensables. Ferguson et Merwin ont récemment montré que l'action de la chaleur seule suffisait à convertir le quartz en tridymite.

Les auteurs sont d'accord pour fixer à 870° la température minimum nécessaire à la production de tridymite. La vitesse de transformation augmente avec la température ; à 1300°, le quartz se convertit beaucoup plus rapidement qu'à 870°.

Certains expérimentateurs, parmi lesquels Fenner, prétendent en outre qu'à partir de 1470 ± 10°, il ne se forme plus de la tridymite, mais bien de la cristobalite. La région de stabilité de la tridymite serait donc comprise entre 870° et 1470°.

Le passage inverse de la tridymite au quartz a été observé dans la nature et au laboratoire. Un exemple typique est fourni par la pseudo-tridymite, étudiée par Mallard. On rencontre ce minéral sous forme de cristaux hexagonaux de grandes dimensions, avec les macles caractéristiques de la tridymite : ce sont en réalité des cristaux de quartz, dont ils présentent toutes les propriétés et qui proviennent de la transformation de cristaux originels de tridymite, nés à température élevée.

On est arrivé de même au quartz, par chauffage prolongé de la tridymite, avec ou sans minéralisateur, au-dessous de 870°.

QUARTZ ⇄ CRISTOBALITE

En chauffant du quartz aux environs de 1500°, en présence de fondants, Day et ses collaborateurs avaient déjà obtenu une modification cristalline, dont certains caractères ne concordaient pas avec ceux de la tridymite. Lacroix reconnut que le produit en question était de la cristobalite.

K. Endell avait observé de son côté des briques quartzeuses qui accusaient une transformation complète en cristobalite et il en concluait qu'à une température supérieure à 1500°, le quartz se convertit en cristobalite, même en présence d'oxyde de fer, d'alumine et de chaux, qui, d'après les idées reçues, devaient favoriser la formation de tridymite.

Endell et Rieke ont étudié le passage du quartz à la cristobalite, sous l'influence de la chaleur seule, en l'absence de minéralisateurs. D'après eux, il est impossible de fixer d'une façon précise la température critique, par suite de la lenteur de la modification au voisinage de cette température. La transformation commence certainement à 1.000° et peut-être au-dessous de 1.000° ; plus on dépasse ce point, plus la formation de cristobalite est rapide.

La vitesse de transformation dépend aussi de la variété de quartz et de la grosseur des cristaux.

La modification d'un cristal homogène de quartz est extrêmement lente ; elle est à peine sensible après dix chauffes successives dans le four à porcelaine (maximum 1.450°) ; le même cristal réduit en poudre est progressivement transformé. Les cristaux maclés sont complètement convertis au bout de neuf chauffes, s'ils sont entiers, et de cinq à six chauffes, s'ils sont pulvérisés. Enfin les cristaux fibreux, tels que la calcédoine, sont intégralement modifiés après une seule chauffe.

Fenner conclut, en 1919, d'une série de recherches, qu'au-dessus de 1470°, le quartz se convertit en cristobalite. On pourrait alors se demander si Endell et Rieke ont bien obtenu de la cristobalite, et non pas de la tridymite, dans leurs expériences entre 1.000 et 1.400°. Enfin, dans une étude récente, Insley et Klein prétendent que le premier produit de transformation du quartz est toujours la cristobalite, celle-ci se convertissant ensuite en tridymite si la température est maintenue au-dessous de 1.470°.

La réversion de la cristobalite en quartz paraît avoir été réalisée par Fenner, par chauffage prolongé de la cristobalite au-dessous de 870°.



TRIDYMITE ⇄ CRISTOBALITE Les relations entre la tridymite et la cristobalite ne sont pas encore complètement élucidées; les vitesses de transformations sont d'ailleurs plus faibles que dans les cas précédents.

D'après Fenner, la tridymite chauffée au-dessus de 1.470° se convertit en cristobalite. La transformation est très paresseuse, même en présence de tungstate de soude ; aux environs de 1.600°, elle serait cependant achevée au bout de quelques heures. En 1919, Fenner confirmait ses résultats ; il s'appuyait notamment sur un travail récent de Ferguson et Merwin qui ont constaté, en 1918, que le point de fusion de la tridymite est inférieur à celui de la cristobalite, de sorte que cette dernière serait la forme stable à haute température.

H. Le Chatelier avait au contraire émis l'opinion, basée sur l'ensemble des faits d'observation, que la forme la plus stable était la tridymite et qu'à toute température, la cristobalite était métastable par rapport à la tridymite. Il a formulé certaines réserves sur l'interprétation des résultats de Fenner et n'a pu constater la transformation de la tridymite en cristobalite par un chauffage de 2 heures à 1.700°.

La réversion de la cristobalite en tridymite devrait théoriquement avoir lieu au dessous de 1.470° ; Foxwell fait remarquer que la transformation est si lente qu'elle ne se produit pas dans les conditions ordinaires de refroidissement et que la tendance à la réversion devient de plus en plus faible, à mesure que la température s'abaisse. Fenner annonce cependant, en 1919, avoir converti sans équivoque, entre 1.470° et 870°, la cristobalite en tridymite.

PASSAGE DES FORMES CRISTALLISÉES A LA FORME AMORPHE

Chacune des trois variétés cristallines de la silice peut, par élévation suffisante de température, se transformer en variété amorphe, la seule stable à très haute température. Chacune d'elles doit aussi avoir son point de passage propre, qui n'est autre que son point de fusion, car la chaleur de transformation se confond ici avec la chaleur latente de fusion.

Le point de fusion d'une variété instable étant toujours inférieur à celui de la variété plus stable, on peut affirmer, si l'on admet l'échelle des stabilités de Fenner, que l'on a :

P.F. quartz < P.F. tridymite < P.F. cristobalite.

La mesure de ces températures vraies de fusion, définies comme le point de passage des formes cristallisées à la forme amorphe, présente de grandes difficultés, pour des raisons qui seront résumées plus loin, en envisageant la fusion comme début de l'état liquide ou comme moyen d'obtenir la silice à un degré suffisant de ramollissement.

Mais à ces difficultés, qui sont communes à l'étude des trois variétés cristallines, vient s'ajouter la tendance des formes instables, quartz et tridymite, à se transformer, avant la fusion, en la forme stable à haute température, de sorte qu'on mesurerait le point de fusion de la cristobalite et non pas celui du quartz ou de la tridymite.

QUARTZ → SILICE VITREUSE C'est surtout avec le quartz que l'inconvénient précédent est à redouter. En effet, à partir de 1.000°, le quartz se transforme plus ou moins rapidement, comme on l'a vu, en cristobalite ou en tridymite. Cependant, la transformation étant assez lente, même à haute température, pour du quartz non maclé et surtout non fibreux, il est possible, grâce à un chauffage rapide, d'amener le quartz à fusion, sans qu'il ait le temps de se modifier. Ce fait justifie les noms de *quartz fondu* et de *verre de quartz*, que l'on a donnés au produit industriel résultant de la fusion du quartz.

La mesure du point de transformation est des plus délicates. En opérant sur du quartz pulvérisé, on active la formation de cristobalite : en laissant le quartz en morceaux, on ralentit outre mesure l'établissement de l'état d'équilibre des couches internes. Si l'on chauffe rapidement, on risque de dépasser le point de fusion ; si l'on chauffe lentement, on s'expose à passer, sans s'en apercevoir, de la silice fondue à la tridymite ou à la cristobalite solides. C'est par ce dernier processus que H. Le Chatelier explique la transformation que subissent, dans les fours, les briques quartzeuses, dont l'aspect, la dureté et la compacité sont tout à fait ceux des matières cristallisées par fusion : le quartz fon-

drait progressivement, puis donnerait de la tridymite qui se solidifierait, n'étant fusible qu'à température plus élevée.

La divergence des nombres, trouvés pour la température de passage du quartz à la silice vitreuse, traduit manifestement les difficultés d'expérimentation. En 1903, Heraeus estime que le quartz est déjà remarquablement plastique à 1.500° ; en 1906, Day évalue à 1.600° et Lampen à 1.650° le commencement de la fusion du quartz. En 1913, Fenner trouve qu'à 1.470°, le quartz passe à l'état amorphe-isotrope, sans changement de viscosité ; cette température serait donc à la fois le point de passage du quartz à la silice amorphe et celui de la tridymite à la cristobalite.

Il semble qu'on puisse admettre 1.500° comme température approximative de transformation du quartz en silice amorphe.

TRIDYMITE → SILICE VITREUSE

Le point de fusion de la tridymite n'avait pas été déterminé nettement avant 1918 ; on pouvait seulement affirmer qu'il était plus élevé que celui du quartz. Il a été mesuré pour la première fois par Ferguson et Merwin, qui ont trouvé comme valeur 1670° ± 10, à l'aide d'un nouveau type de four électrique de laboratoire, capable de maintenir pendant quelques heures une température légèrement supérieure à 1.700°, en atmosphère oxydante.

CRISTOBALITE → SILICE VITREUSE

On pouvait croire que la cristobalite étant la forme cristallisée la plus stable, son point de fusion serait assez facile à fixer avec précision ; des divergences assez étranges ont cependant été observées, qui ne paraissent pas pouvoir être attribuées à des erreurs expérimentales.

En 1912, Endell et Rieke obtiennent comme température de fusion de la cristobalite 1.685° ± 10. En 1913, Fenner arrive à 1.625°. En 1918, Ferguson et Merwin donnent comme nouvelle valeur 1.710° ± 10.

Enfin les recherches de Bowen, faites dans le laboratoire de Rankin, auraient prouvé que la cristobalite fond, dans certaines conditions, bien au-dessus de 1.625° et laisseraient à penser que sa température de fusion, aussi bien que sa température de transformation, sont variables, en sorte que la cristobalite se comporterait, en cette circonstance, comme la solution solide de deux composants. On a vu que le point de passage de l'α à la β-cristobalite présente une anomalie de même ordre. Si le fait est exact, il constitue, semble-t-il, un argument précieux en faveur de la théorie nouvelle de l'allotropie, proposée par Smits.

PASSSAGE DES FORMES AMORPHES AUX FORMES CRISTALLISÉES

CRISTALLISATION DE LA SILICE PRÉCIPITÉE

Dans la nature, les variétés cristallisées fibreuses, telles que la calcédoine, paraissent avoir pour origine la silice amorphe gélatineuse, formée par voie humide ; Mügge admet que la calcédoine provient de l'hydrogel et non pas de la silice en solution.

Dans les laboratoires, on a d'ailleurs transformé, depuis longtemps et par des moyens divers, la silice précipitée en silice cristallisée ; suivant les conditions expérimentales, on a abouti à la calcédoine, au quartz ou à la cristobalite.

H. Le Chatelier, en chauffant sous pression un magma de silice gélatineuse et de carbonate de soude, a obtenu une masse durcie et des cristaux trop petits pour être identifiés ; Königsberger et Müller, par une méthode analogue, sont arrivés à la calcédoine avec des solutions concentrées et au quartz avec des solutions étendues.

Le passage de la silice précipitée au quartz, par voie humide, a été réalisé par chauffage, aux environs de 300° — 400°, de silicate alcalin et d'eau (Daubrée), de silice gélatineuse en présence d'acide carbonique (de Sénarmont), de potasse (Friedel), de fluorure de bore (Chroutschoff), de silicate de soude (Spezia). On a également obtenu du quartz par voie sèche, en chauffant la silice précipitée en présence de tungstate de soude, de phosphates alcalins, de chlorure ou vanadate de lithium (Hautefeuille), de molybdate de soude (Parmentier), de chlorure de lithium (Margottet). Enfin, plusieurs des expérimentateurs précédents ont remarqué que, si la température est trop élevée, on arrive, non plus au quartz, mais à la tridymite ou à la cristobalite.



Sous l'action de la chaleur seule, en l'absence de minéralisateurs, la cristallisation de la silice précipitée est beaucoup moins facile. Au bout d'un mois de chauffage à une température au plus égale à 900°, Day n'a constaté aucune modification ; Endell et Rieke ont eu le même résultat négatif entre 900° et 1.000° ; mais à 1.450°, ils ont observé une transformation intégrale en cristobalite. Les travaux récents, déjà cités, de Kyropoulos et de Braesco confirment avec la plus grande netteté la formation de cristobalite par chauffage de la silice précipitée entre 1.100° et 1.300°.

Il est à remarquer qu'à 1.000°, le quartz accuse déjà un commencement de transformation en cristobalite. L'inertie de la silice précipitée, à la même température, s'expliquerait, d'après Endell et Rieke, par la règle de Tammann : Si la forme instable possède un plus grand volume spécifique et une plus faible chaleur de fusion, la modification est paresseuse ; elle est au contraire facilitée, si le volume spécifique et la chaleur de fusion des phases sont en relation inverse. La silice amorphe a précisément une chaleur de fusion nulle et de plus un volume spécifique plus grand que la cristobalite ; le quartz a au contraire un volume spécifique inférieur à celui de la cristobalite.

La formation de cette dernière aura donc lieu, avec le quartz, à température plus basse qu'avec la silice précipitée.

CRISTALLISATION DE LA SILICE VITREUSE

On sait que la silice fondue reste en surfusion et ne cristallise pas ; en se refroidissant, elle conserve l'état amorphe et prend par conséquent l'état vitreux. La silice vitreuse refroidie est très dure, mais on ne peut pas dire qu'elle est solide : elle n'a pas restitué sa chaleur de fusion et elle doit être considérée comme un liquide d'une extrême viscosité. Le terme de *silice fondue* sous lequel on désigne parfois le verre de silice n'est donc pas impropre ; il prête seulement à l'équivoque, en suggérant l'idée d'une substance liquide ou tout au moins pâteuse.

La silice vitreuse peut revenir à l'une quelconque des trois variétés cristallines : c'est le phénomène de la *dévitrification*. Mais la cristallisation du quartz, de la tridymite ou de la cristobalite ne se fait pas avec la même facilité et on a constaté des différences profondes dans les conditions qui régissent chacune des modifications.

SILICE VITREUSE ⟶ CRISTOBALITE

L'action de la chaleur seule, sans intervention de catalyseur, suffit à transformer la silice vitreuse en cristobalite : la température à laquelle commence le changement de forme paraît être supérieure à 1.000°, comme pour la silice précipitée. La vitesse de transformation dépend de la température, de la grosseur des grains, de la durée du chauffage et aussi de la pureté de la silice vitreuse ; la modification peut être complète par un séjour de quelques heures à 1.500°.

La formation, relativement si facile et si rapide, de cristobalite est le seul mode de dévitrification des objets en verre de silice qui ait été observé jusqu'ici, à l'occasion de leur emploi.

Ce phénomène est d'une extrême importance, puisqu'il a pour résultat de faire disparaître les propriétés particulières que possède le produit et qui sont la base de ses applications scientifiques et industrielles. On examinera ultérieurement, à ce point de vue spécial, les causes qui activent la dévitrification, les moyens de la retarder et les inconvénients qu'elle présente.

On ne connaît pas encore de façon certaine la limite supérieure de température, à laquelle la silice vitreuse cesse de fournir de la cristobalite, Fenner admet que c'est précisément le point de fusion de la cristobalite ; cette dernière, tout en prenant naissance aux environs de 1.000°, serait au contraire instable par rapport à la tridymite jusqu'à 1.470° et par conséquent la formation de cristobalite à des températures inférieures à 1.470° aboutirait toujours à la tridymite, si on laisse à l'état d'équilibre le temps de s'établir.

H. Le Chatelier croit aussi que la cristallisation rapide de la silice fondue donne d'abord de la cristobalite : mais il ne lui paraît pas encore démontré que la cristobalite ne soit pas, à toute température, métastable par rapport à la tridymite et que par suite cette dernière ne soit pas l'étape définitive de la transformation, une fois l'équilibre atteint.

SILICE VITREUSE → TRIDYMITE

La cristallisation du verre de silice à l'état de tridymite a été observée dans la nature. Lacroix, en décrivant les formes volcaniques de la lechateliérite, signale que, si les enclaves quartzeuses ont été englobées dans une coulée ou un filon dont le refroidissement a été lent, le verre de silice naturel est souvent plus ou moins transformé et généralement en tridymite. H. Le Chatelier a étudié un cas très caractéristique, où le refroidissement lent de cristal, fondu à 1.350° et maintenu pendant vingt jours au voisinage de 800°, a donné des cristallisations très nettes de tridymite, sans cristobalite.

La transformation, dans le laboratoire, de silice vitreuse en tridymite est aisée à reproduire, à condition qu'on ait recours à des minéralisateurs. Ainsi Day et Shepherd ont obtenu de la tridymite, en chauffant au-dessus de 800° du verre de quartz en présence de chlorure de potassium et de lithium. Brun a formé en onze heures des cristaux hexagonaux de tridymite, en soumettant le verre de silice à l'action de vapeurs de chlorures alcalins, à une température supérieure à 800° et inférieure à 1.000°.

On pourrait multiplier les exemples. Ils montrent tous que la tridymite prend facilement naissance, en présence de catalyseurs, au-dessus de 800° et au-dessous de 1.500°. Cette constatation concorde avec l'assertion de Fenner, pour qui le verre de silice se convertit en tridymite, avec ou sans catalyseur, entre 870° et 1.470°.

SILICE VITREUSE → QUARTZ

On n'est pas encore arrivé, semble-t-il, à transformer la silice vitreuse en quartz, par l'action de la chaleur seule : l'influence accélératrice des minéralisateurs paraît ici indispensable.

Lacroix a constaté que, lorsque la cristallisation de la lechateliérite s'est effectuée à température relativement basse et que l'action du temps a pu longuement s'exercer, il s'est formé du quartz : c'est pourquoi le verre de silice, si fréquent dans les laves tertiaires ou modernes, ne se rencontre pas dans les roches éruptives anciennes, qui sont généralement quartzifiées.

Artificiellement, il est impossible de transformer la silice vitreuse en quartz, si la température dépasse 800°, suivant Day et Shepherd, ou 870°, suivant Fenner; ce point paraît bien établi.

A 760°, Day et Shepherd ont obtenu du quartz en chauffant du verre de silice avec les chlorures de potassium et de lithium ; entre 700 et 750°, Brun a produit également du quartz, à l'aide de vapeurs de chlorures alcalins; enfin à 300° seulement, mais en présence d'eau et de fluorure d'ammonium, Endell a transformé la silice vitreuse en une masse cristalline fibreuse, possédant les propriétés optiques du quartz.

FUSION DU QUARTZ

Le point de fusion d'une substance pure est ordinairement défini comme la température à laquelle la substance passe de l'état solide à l'état liquide. Cette définition est parfois en défaut, en particulier dans le cas de la silice. Aussi considère-t-on plus exactement le point de fusion comme la température à laquelle la forme cristallisée et la forme amorphe de la substance sont en équilibre ; ce dernier n'est détruit, dans un sens ou dans l'autre, que si l'on fournit ou si l'on retire au système une quantité suffisante de chaleur.

Il résulte de là que le point de fusion peut être caractérisé de trois manières différentes :

1° Variation d'état (solide ou liquide).

2° Variation de structure (cristalline ou amorphe) ;

3° Variation d'énergie (absorption ou dégagement de chaleur).

Or, un des caractères essentiels de la silice est sa grande viscosité : au voisinage de son point de fusion, elle est pâteuse et, à des températures même bien supérieures à ce point de fusion, elle est encore très visqueuse. C'est là une constatation courante chez tous ceux qui traitent au four électrique des charges où entre la silice. Si rapidement que l'on relève l'électrode, on ne voit jamais couler la silice adhérente à son extrémité inférieure ; on peut seulement étirer des fils fins, qui témoignent d'une viscosité encore considérable, malgré la température extrêmement élevée qui règne dans la zone de travail du four. Day et Shepherd ont essayé de surchauffer la silice sous une pression de 35 atmosphères, dans l'espoir qu'elle deviendrait assez fluide pour s'affiner à la façon du



verre ordinaire : bien que la température eût été poussée beaucoup plus haut que le point de fusion, la viscosité est restée presque la même.

On voit de suite ce qu'il faudra penser des trop nombreux brevets, pris pour la fabrication du verre de silice et basés sur la fluidité du produit qui pourrait être coulé, affiné, décanté, etc.

On voit aussi qu'il ne saurait être question de déterminer le point de fusion par le premier moyen indiqué plus haut : appréciation visuelle de la fluidification ou même simplement de l'affaissement de l'échantillon. C'est lui cependant qui a été le seul employé jusqu'à ces dernières années ; ainsi s'expliquent les écarts considérables qui existent entre les résultats des expérimentateurs.

Au moment où le passage à l'état amorphe est effectué, la silice conserve pour ainsi dire sa dureté. Il y aura donc en somme deux températures de fusion à considérer : l'une, théorique et la seule exacte, correspondant à la transformation réversible de la silice cristallisée en silice amorphe, l'autre, pratique, correspondant au ramollissement de la silice amorphe, nécessaire et suffisant pour les besoins techniques. Par suite de la faible variation de viscosité au voisinage du point de fusion, il peut y avoir une différence de plusieurs centaines de degrés entre les deux températures ainsi définies.

D'ailleurs la silice fond avec une grande lenteur et paraît posséder un intervalle de fusion qui dépend de la vitesse ou de la durée du chauffage. Comme l'ont judicieusement fait remarquer Day et Sosman, il faut distinguer entre les substances pures, qui fondent lentement (telles que le quartz, l'albite, l'orthoclase) et les mélanges ou solutions solides. Pour ces dernières, l'intervalle de fusion correspond réellement à un intervalle de température ; pour les premières, il est apparent et se rapporte seulement au temps, mais son existence peut être la source d'erreurs expérimentales.

Le troisième moyen de détermination, basé sur l'examen de la variation thermique, permet de construire la courbe d'échauffement et par suite le palier de fusion ; mais il est encore difficilement applicable à la silice. Il ne donne de bons résultats qu'avec les pyromètres thermo-électriques qui enregistrent automatiquement le phénomène calorifique. A partir de 1.500 à 1.600°, c'est-à-dire au voisinage du point de fusion de la silice, il faut abandonner les couples thermo-électriques et se servir de pyromètres à radiation, dont la précision est bien moindre.

Aussi le deuxième moyen est-il celui qui s'applique le mieux au cas de la silice et a-t-il été employé, depuis quelques années, aux mesures de précision. Il consiste à faire une série d'expériences à des températures très rapprochées et graduellement croissantes, en réalisant chaque fois l'équilibre calorifique. Lorsque l'examen optique décèle, sur un échantillon, la variation de structure, on en conclut que le passage à l'état amorphe s'est produit à une température comprise entre celle à laquelle a été porté l'échantillon et celle de l'échantillon immédiatement précédent.

Comme dans l'industrie du verre de silice, on prend toujours comme matière première des produits quartzeux, la fusion du quartz est la seule à envisager au point de vue de la fabrication.

La température intéressante à connaître sera celle, bien supérieure au point de fusion vrai, à laquelle le produit sera suffisamment ramolli pour être travaillé.

On a rassemblé dans le tableau ci-dessous les résultats obtenus par divers expérimentateurs et on les a classés, dans la mesure du possible et suivant les indications souvent trop vagues figurant dans les mémoires, en trois colonnes, correspondant respectivement au point de passage quartz-silice amorphe, aux premiers symptômes visuels de fusion, enfin à la fusion pâteuse.

Auteur.	Etat amorphe.	Début de fusion.	Fusion pâteuse.	Observations.
—	—	—	—	—
Austin (1899)	—	—	1775°	—
Brun (1902)	—	—	1780°	s'arrondit en boule.
Hempel (1903)	—	—	1670°	devient mou
Heraeus (1903)	1500°	—	1700°	plastique à 1.500, fondu à 1.700.
Doelter (1905)	—	1600°	—	
Lampen (1906)	—	1650°	1700°	
Day (1906)	—	1625°	—	premiers signes de fusion.
Thomas (1912)	—	1730°	—	chauffage rapide.
Fenner (1913)	1470°			sans changement de viscosité.
Endell (1913)	1470°	—	1790°	

On peut, semble-t-il, conclure de ces chiffres que la silice amorphe prend naissance, à partir du quartz, à 1.470°, qu'elle manifeste les premiers signes de ramollissement vers 1.650° et qu'elle entre en fusion pâteuse entre 1.750° et 1.800°.

La température élevée à laquelle on est obligé d'échauffer la silice et la viscosité encore considérable du produit ont comme première conséquence, pour l'industrie, qu'il n'est pas possible de souffler des objets en verre de silice par les mêmes moyens que ceux en usage dans les verreries : il a fallu créer des dispositifs spéciaux, tout à fait différents.

On conçoit de plus que les bulles gazeuses, présentes dans la silice au moment de la fusion, se trouvent retenues dans la masse ; pour les éliminer et obtenir de la silice vitreuse exempte de bulles, il faudrait pouvoir arriver à une fluidité suffisante, afin de réaliser un affinage analogue à celui du verre. En raison de la viscosité persistante de la silice, même à très haute température, la chose n'est pas possible et on est contraint d'avoir recours à des artifices compliqués et coûteux pour préparer le verre de silice *transparent*, non bulleux. Cependant, lorsqu'il n'en résultera pas d'inconvénient pour les applications, on pourra laisser les bulles incluses dans la masse, ce qui aura pour effet d'annuler ou d'atténuer la transparence du produit ; de là, l'origine et la raison des qualités ordinaires dites verre de silice *opaque* et *translucide*.

VOLATILISATION DE LA SILICE

Dès 1839, Gaudin, en fondant pour la première fois la silice, avait remarqué que la fusion s'accompagnait d'une volatilisation abondante. Le fait est aujourd'hui bien connu de tous les fabricants de verre de silice. Heraeus, parlant de la fusion au chalumeau oxhydrique, signale qu'à la température qu'il faut atteindre, la silice est très volatile et se condense en une poussière blanche floconneuse : il a évalué qu'un chalumeau vaporisait 20 grammes de silice par heure. Voelker indique aussi que le voisinage des points de fusion et d'ébullition du quartz est l'une des causes qui rendent difficile le travail de la masse pâteuse du quartz passé de l'état cristallisé à l'état amorphe.

L'impression générale que l'on recueille dans les usines est que la volatilisation commence à une cinquantaine de degrés au-dessus du premier ramollissement de la silice. Cette opinion concorde avec les résultats de Cramer, qui a constaté une forte vaporisation à 1.750°, celle-ci étant nulle à 1.600°.

On a cependant observé la volatilisation de la silice à des températures beaucoup plus basses, de l'ordre de 1.300°, dans les hauts fourneaux, les fours à faïence et les volcans. Moissan a signalé le même phénomène à 1.200°, en présence de carbone et d'hydrogène.

Ainsi que l'a montré récemment Wartenberg, la volatilisation de la silice à basse température a toujours lieu en présence d'un gaz réducteur (H^2 ou $C + H^2O$) et elle est due simplement à une réduction partielle, suivie de la sublimation et de la combustion de la vapeur de silicium dans les régions plus froides. Wartenberg a établi que la silice commence à être réduite par l'hydrogène entre 1.350° et 1.400° et par le carbone à 1.250° ; au contraire, en l'absence de réducteur, il n'y a aucune volatilisation à 1.350°.

Dans les opérations industrielles de fusion, le sable quartzeux employé retient toujours un peu d'humidité et le résistor de chauffage est en carbone ; par conséquent, à la vaporisation propre de la silice vient s'ajouter une volatilisation en quelque sorte chimique, dont l'importance est cependant secondaire, selon toute vraisemblance.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA SILICE

La connaissance des propriétés d'un corps est le seul moyen rationnel de prévoir ou même seulement de diriger les applications qui peuvent en être faites à l'industrie ou à la science. On pourrait invoquer, à l'appui de cette règle de bon sens, des exemples typiques, tel celui du cérium.

Le verre de quartz a du reste attiré de bonne heure l'attention des savants, par ses propriétés spéciales et la recherche a souvent, comme il convient, précédé et guidé l'utilisation.

DENSITÉ La densité réelle du verre de silice varie suivant l'homogénéité du produit. Avec les verres bulleux et malgré une pulvérisation très avancée,

les grains contiennent encore des inclusions gazeuses microscopiques et donnent, lors de la détermination, une valeur inférieure à la valeur réelle. C'est ainsi que la densité du verre de quartz opaque oscille entre 2,07 et 2,15. Pour la même raison, la lechateliérite, souvent bulleuse, a une densité moyenne voisine de 2,1.

Au contraire, le verre de silice transparent a fourni aux divers expérimentateurs des nombres sensiblement identiques :

2,20 (Bottomley)
2,204 (Chappuis)
2,21 (Shenstone ; Endell et Rieke).

Day et Shepherd ont trouvé, pour une série de mesures, les valeurs suivantes, rapportées à l'eau à 25° :

2,209
2,215
2,212 } Moyenne = 2,213
2,213
2,213

La silice vitreuse est, avec l'opale, la moins dense des formes allotropiques de la silice, ainsi qu'il résulte des chiffres ci-après :

Opale.	= 1,9 à 2,3
Verre de silice	= 2,21
α - Tridymite .	= 2,28
α - Cristobalite.	= 2,33
Calcédoine . .	= 2,5 à 2,6
α - Quartz. . .	= 2,651

La densité des phases β n'a pas été déterminée expérimentalement. Königsberger a calculé, à l'aide du coefficient de dilatation et de l'indice de réfraction, que la densité du β- quartz devait être de 2,633. Endell et Rieke, se basant sur l'absence de toute contraction, au-dessus de 1.500°, dans le verre de silice transformé en cristobalite, admettent que la β- cristobalite a sensiblement la même densité que la silice vitreuse.

VARIATIONS DE VOLUME, DUES AUX TRANSFORMATIONS PRINCIPALES

En passant d'une forme à une autre, la silice change de volume spécifique. On peut facilement calculer, à l'aide des densités, la variation de volume, pour 100 du volume initial, produite par une transformation quelconque ; c'est ainsi qu'a été dressé le tableau suivant, où le signe + correspond à un gonflement et le signe — à une contraction, dans le sens de la modification considérée et pour les produits pris à la température ordinaire.

Transformation			Variation de volume dans le sens	
Forme 1		Forme 2	1 → 2	2 → 1
Quartz	⇄	Tridymite	+ 16 %	— 14 %
Quartz	⇄	Cristobalite	+ 14	— 12
Quartz	⇄	Silice vitreuse	+ 20	— 17
Tridymite	⇄	Cristobalite	— 2,2	+ 2,2
Tridymite	⇄	Silice vitreuse	+ 3,1	— 3,1
Cristobalite	⇄	Silice vitreuse	+ 5,4	— 5,2

Le fait que le quartz subit, en se transformant en tridymite, cristobalite ou silice vitreuse, des gonflements de 14 à 20 %, domine toute l'industrie des briques de silice ; il oblige à transformer la brique quartzeuse, en cours de fabrication, de façon à éviter la dislocation ultérieure des maçonneries ou des voûtes, par éclatement.

La contraction d'environ 5 %, qu'éprouve le verre de silice en passant à l'état de cristobalite, explique la désagrégation spontanée, constatée dès l'abord par Gaudin, des objets en quartz fondu, maintenus à haute température et subissant de ce chef une dévitrification progressive.

DILATATION

En 1900, H. Le Chatelier, poursuivant des recherches méthodiques, entreprises en 1889, sur la dilatation des différentes variétés de silice, étudia la silice vitreuse. Il constata qu'elle est, de tous les corps communs, celui qui a la dilatation la plus faible et il annonça qu'elle devait, pour ce motif, pouvoir résister sans rupture à des changements très brusques de température.

Cette propriété, signalée *a priori*, fut, peu après, confirmée par Dufour, qui l'avait constatée, mais sans en connaître la raison. On peut chauffer au rouge un objet en verre de silice et le plonger aussitôt dans l'eau froide, sans qu'il présente de rupture ou de fêlure. On a vu que Gaudin, en 1839, avait fait la même observation sur des boules de cristal de roche fondu qu'il laissait tomber dans l'eau ; il avait vu là une sorte de trempe et, pas plus que Dufour, il n'avait discerné la cause du phénomène. L'insensibilité du verre de silice aux brusques variations de température, si rapides soient-elles, est une des propriétés les plus précieuses de ce corps et qui le rendent extrêmement utile à certains usages.

Son coefficient moyen de dilatation entre 0° et 100° a été mesuré, avec beaucoup de précision, par plusieurs savants ; les résultats se groupent autour de la valeur 49.10-8 :

Chappuis (1803)	50.10-8
Scheel (1903)	47
Scheel (1907).	51
Donaldson (1914)	49

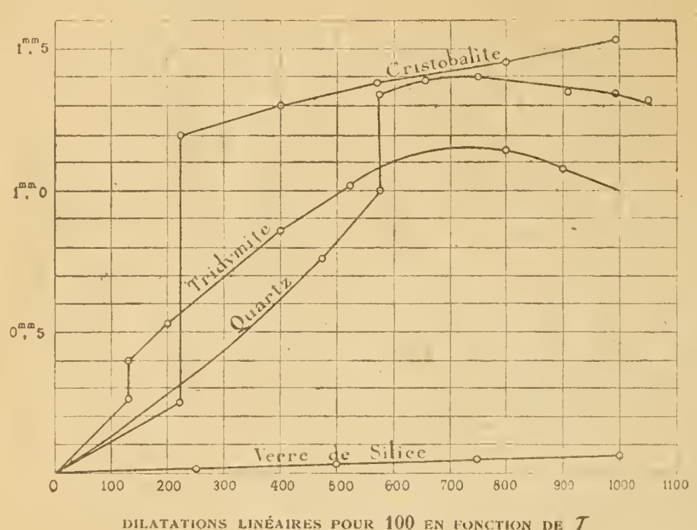
A titre de comparaison, le coefficient de dilatation des verres varie, suivant leur composition, entre 600 et 900.10-8.

Holborn et Henning ont mesuré les allongements du verre de silice entre 0° et 1.000° ; il résulte de leurs déterminations que la dilatation de ces corps est parfaitement régulière, ainsi que le montre la concordance des valeurs observées et de celles calculées en supposant la dilatation uniforme :

Intervalle de température	Allongement de l'unité de longueur — Observé	Calculé	α observé
0° — 250°	0,120 10-8	0,135.10-3	48.10-3
0° — 500°	0,278	0,269	55
0° — 750°	0,407	0,404	54
0° — 1.000°	0,538	0,538	54

Callendar et Harlow ont mesuré en 1912 la dilatation cubique de la silice vitreuse, par une méthode indirecte qui a donné lieu à plusieurs critiques. Elle conduit pour le coefficient linéaire à des valeurs sensiblement inférieures à celles des autres expérimentateurs : 33.10-8 entre 0° et 100°.

C'est par l'étude des dilatations que H. Le Chatelier a découvert la forme β du quartz et confirmé l'existence, indiquée par Mallard, des modifications correspondantes de la tridymite et de la cristobalite. Les dilatations moyennes, obtenues par lui, sont traduites en courbes dans le tableau ci-dessus, où figurent aussi les déterminations de Holborn et Henning relatives au verre de silice.



DILATATIONS LINÉAIRES POUR 100 EN FONCTION DE *T*

Le passage réversible des modifications α aux modifications β est accompagné, pour chaque variété cristallisée, d'un changement brusque de dimension : dilatation dans le sens α → β, contraction dans le sens β → α.

	Variation linéaire	Variation cubique
Quartz. . .	0,35 %	1 % environ
Tridymite .	0,13	0,4
Cristobalite.	0,95	3

CHALEUR SPÉCIFIQUE

La chaleur spécifique du verre de silice a été déterminée aux basses températures par Nernst (1911) et aux températures élevées par Stierlein (1907) et White (1919).

Celles du quartz et de la cristobalite ont été aussi étudiées tout récemment par White.

Les résultats des mesures entre 0 et 1.100° sont rassemblés dans le tableau suivant ; ils représentent les chaleurs spécifiques vraies.

Température	Verre de silice (Stierlein)	Verre de silice (White)	Quartz (White)	Cristobalite (White)
100°	0,195	0,202	0,204	—
250	0,232	0,236	0,244	—
500	0,264	0,266	0,294	—
550		—	0,313	—
750	0,276	0,280	0,277	0,278
1.000	0,286	0,290	0,288	0,285
1.100	—	—	—	0,287

A haute température, les chaleurs spécifiques des trois variétés de silice sont très voisines les unes des autres ; de plus, contrairement à ce qu'on avait pu conclure de mesures antérieures, ces chaleurs spécifiques tendent à augmenter avec la température, ainsi qu'elles font généralement *(voir le graphique, page suivante)*.

CHALEUR DE FUSION

Aucune détermination de la chaleur de fusion de la silice n'a été faite, à notre connaissance ; les difficultés expérimentales paraissent, d'ailleurs, presque insurmontables, dans l'état actuel de la science.

En l'absence de toute autre donnée, on peut calculer grossièrement la chaleur de fusion par la règle de Richards ou par celle de Vogt. En appelant T la température absolue de fusion, C_0^T la chaleur spécifique moyenne entre O absolu et T, M le poids moléculaire, on a :

Règle de Richards:

$$L = \frac{2,1\ .\ T}{M}$$

Règle de Vogt:

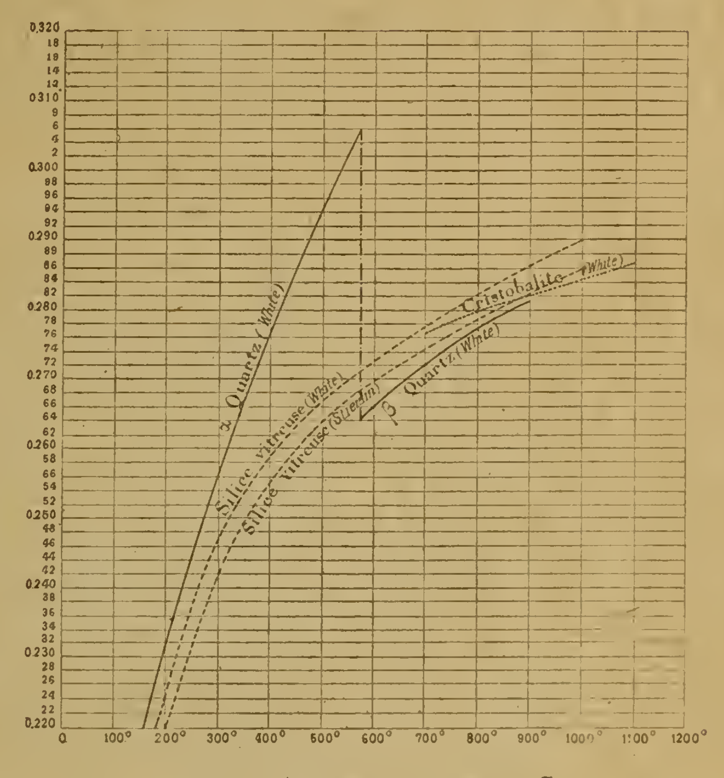
$$L = \frac{C_0^T\ .\ T\ .\ 0,225}{M}$$

On peut, dans le cas de la silice, admettre pour T la valeur 1.900; pour $C_T = 0,300$, par extrapolation des mesures de White, d'où $C_0^T = 0,15$. On trouve alors :

Par la règle de Richards :
L = 66 cal.-gr. par gr.

Par celle de Vogt:
L = 64 cal.-gr. par gr.

La concordance des deux nombres ne doit pas faire conclure à leur exactitude.



CHALEURS SPÉCIFIQUES EN FONCTIONS DE *T*

CHALEURS DE TRANSFORMATION

White a mesuré, en 1910, la chaleur de transformation α- quartz ⟶ β-quartz : il a trouvé une absorption de chaleur de 4,3 ± 1 cal.-gr. par gramme.

En 1912, Königsberger a essayé de déterminer, par les courbes de refroidissement, la chaleur correspondante de transformation : α ⟶ β cristobalite; il a seulement pu constater que la variation d'énergie était probablement petite.

CONDUCTIVITÉ CALORIFIQUE

La conductivité calorifique du verre de silice n'a pas encore été déterminée. Celle du quartz est, en unités C. G. S., c'est-à-dire en cal.-gr. par seconde par cm^3 et pour 1° :

0,016 perpendiculairement à l'axe
0,028 parallèlement à l'axe.

On trouve parfois, appliquée au verre de silice, la valeur 0,00013. Ce coefficient a été obtenu par Forbes sur le sable siliceux fin : c'est une grave erreur de croire qu'il peut représenter la conductivité de la silice fondue.

La résistivité thermique, de même que la résistivité électrique, des corps granulés est toujours plus grande que celle des mêmes corps compacts : elle lui est d'autant plus supérieure que les grains sont plus petits, car les résistances au passage deviennent de plus en plus importantes.

L'agglomération ne suffit pas en général à ramener la résistivité à sa valeur minimum. C'est ainsi que l'on a les conductivités thermiques moyennes suivantes :

Quartz	= 0,022
Briques de silice	= 0,003
Sable siliceux grossier . . .	= 0,0009
Sable siliceux fin	= 0,00013

On a prétendu aussi, mais avec plus de vraisemblance, que la conductivité thermique du verre de silice était à peu près la même que celle du verre, c'est-à-dire de l'ordre de 0,002 à 0,003.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES

La transparence du verre de silice pour les rayons de faible longueur d'onde est la base d'une de ses applications les plus originales : la construction des lampes à radiations ultra-violettes.

Par la comparaison des spectres, Winter-Blyth a constaté que le quartz et le verre de silice laissaient passer les rayons lumineux jusqu'à $\lambda = 0{,}2264\ \mu$, tandis que la transparence pour le flint spécial, dit Uviol, ne descend pas au-dessous de $\lambda = 0{,}298\ \mu$. Le quartz paraît d'ailleurs un peu plus transparent que le verre de silice.

Schumann est arrivé, par une méthode photographique, à des résultats analogues. Jusqu'à $\lambda = 0{,}220\ \mu$, les radiations ne sont presque pas arrêtées par le verre de silice; l'absorption augmente ensuite rapidement et elle est complète pour $\lambda = 0{,}193\ \mu$.

En raison du passage facile des rayons actiniques, la construction d'objectifs photographiques en verre de silice a été envisagée et même réalisée depuis longtemps; la difficulté d'obtenir un produit absolument exempt de bulles et de stries a retardé jusqu'ici le développement de cette application. Néanmoins, les indices de réfraction, pour des longueurs d'onde allant de 0,185 à 0,768 μ', ont été mesurés avec soin, notamment par Riedel, Gifford et Shenstone.

Il suffira de comparer ici les indices, pour la raie D, des diverses variétés de silice :

Quartz . . .	1,5443	indice	ordinaire
	1,5534	indice	extraordinaire
Cristobalite.	1,484	—	minimum
	1,487	—	maximum
Tridymite .	1,469	—	minimum
	1,473	—	maximum
Verre de silice	1,4585		

La dispersion du verre de silice est un peu plus faible que celle du quartz.

On a en effet :

	Quartz		Verre de silice
	n^0	nc	n
	—	—	—
Raie C.	1,54190	1,55093	1,4564
Raie F.	1,54969	1,55899	1,4632
Dispersion . . .	0,00779	0,00806	0,0068

PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES

A la température ordinaire, le quartz et le verre de silice ont une résistivité électrique très élevée, au moins égale à celle des meilleurs isolants industriels : dans la direction perpendiculaire à l'axe, le quartz est d'ailleurs un isolant parfait.

La conductibilité est certainement d'ordre électrolytique; par suite, on peut prévoir qu'elle augmentera avec la température et qu'à température égale, la conductivité de la silice sera inférieure à celle des verres ordinaires. On sait que toutes les tentatives faites pour fondre ou affiner le verre, en le maintenant liquide par passage du courant à travers la charge elle-même, ont échoué.

Les procédés, proposés pour la fusion du verre de silice et basés sur le même mode de chauffage direct par résistance, sont voués, *a fortiori*, à un échec certain.

On donne ci-après les valeurs comparatives pour le quartz, la silice vitreuse et quelques autres isolants, des résistivités en mégohms-cm., aux environs de 15° et de 150°.

	ρ à 15°	ρ à 150°
	—	—
Quartz parall. à l'axe	4.10^9 (à 100°)	1.10^9 (Exner)
Silice vitreuse	$> 2.10^8$	$> 2.10^8$ (Campbell)
Verre d'Iéna.	2.10^8	2.10^7 id.
Verre ordinaire . . .	5.10^5	1.10^2 id.
Micanite	7.10^3	— (Soc. franc. Phys.)
Porcelaine vernie . .	22.10^8	4.10^3 (Fousse-reau).

La silice vitreuse est donc, à la température ordinaire, un isolant meilleur que le verre ordinaire et la micanite, mais moins bon que la porcelaine ; à 150°, ses qualités isolantes sont nettement supérieures à celles des autres substances.

On admet généralement que le verre de silice offre le grand avantage de ne pas acquérir, en atmosphère humide, la conductivité superficielle si gênante avec certains corps, en particulier avec les verres.

Le fait, affirmé par Boys, est possible, car l'action de l'humidité paraît dépendre d'une modification chimique de la surface ; mais il demanderait à être vérifié par des expériences analogues à celles de Kohlrausch sur les verres.

En 1917, Campbell a mesuré les résistivités du verre de silice jusqu'à 800° ; il a obtenu les résultats suivants en mégohms-cm. :

t =	15°	150°	230°	250°	700°	800°
ρt =	$> 2.10^{8}$	> 2.10	2.10^{7}	25.10	30	20

A titre de comparaison, des évaluations grossières de la résistivité du verre ordinaire liquide, à une température probablement voisine de 1600°, ont donné : 0,1 ohm-cm. (Sauvageon) et 0,3 ohm-cm (Bronn).

La rigidité diélectrique du verre de silice serait, d'après les mesures de Siemens et Schuckert, du même ordre que celle du verre ordinaire. Voici quelques valeurs comparatives en kilovolts par centimètre :

Micanite.	400 à 500
Silice vitreuse	100 à 200
Verres	75 à 300
Porcelaine.	100

Les propriétés électriques du verre de silice, combinées à son insensibilité aux variations de température, ont suggéré des essais très intéressants sur son emploi comme isolant, notamment dans les bougies d'allumage pour les moteurs à explosions.

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

La dureté relative s'apprécie au moyen de l'échelle de Mohs, bien connue des minéralogistes : la dureté absolue peut s'exprimer en kg. par mm² et pour une sphère de 1 mm. de rayon, suivant un procédé de mesure dû à Hertz et Auerbach. On donne ci-dessous les duretés de quelques variétés de silice et les limites moyennes de la dureté des verres.

	Dureté absolue (en kg par mm²)	Dureté relative (Echelle de Mohs)
Opale	113	4
Verre de silice. . . .	223	4,9
Quartz (perpendiculaire à l'axe). . . .	230	5
Quartz (parallèle à l'axe)	308	7
Quartz (direction moyenne). . . .	269	6,3
Verres français . . .	130 à 265	4,2 à 6,2

Le quartz possède des duretés bien différentes, suivant que la mesure est faite perpendiculairement ou parallèlement à l'axe ; on peut prendre comme dureté du sable quartzeux la moyenne de celle du quartz. Le sable quartzeux est donc nettement plus dur que le verre de silice et ainsi s'explique son emploi pour décaper, par entraînement à l'air comprimé, les objets en quartz fondu. Enfin la dureté du verre de silice est celle des verres moyennement durs.

Le module d'élasticité ou module de Young, qu'on appelle souvent coefficient d'élasticité, est le rapport de la charge à la variation relative de longueur. Voici les valeurs observées pour les mêmes substances :

	Module d'élasticité (en kg. par mm²)	
Opale	3.890 (Auerbach)	
Verre de silice	6.970 id.	moy. = 6.600
id.	6.240 (Schulze)	
Quartz (perpendic. à l'axe)	8.560 (Auerbach)	moy. = 9.590
Quartz (parall. à l'axe). .	10.620 id.	
Verres d'Iéna	4.500 (Schott)	moy. — 6.000
id.	7.500 id.	

On a mis à profit la grande élasticité du verre de silice, pour construire des fils fins pour les galvanomètres.

La ténacité, ou résistance à la traction, se mesure par la charge de rupture en kg. par mm². C'est un coefficient variable avec la section du corps et surtout avec la durée de l'effort ; c'est pourquoi les nombres obtenus par divers expérimentateurs pour la ténacité du verre de silice diffèrent beaucoup les uns des autres. Il semble que le quartz fondu soit un peu plus tenace que le verre ordinaire moyen. La même analogie paraît exister, en ce qui concerne la résistance à la rupture par flexion et par compression.

PERMÉABILITÉ AUX GAZ DU VERRE DE SILICE

Le verre de silice, par son point de fusion élevé, est tout indiqué pour servir de récipient pour les expériences sur les gaz à haute température ; on a constaté malheureusement qu'il est plus ou moins perméable et son emploi se trouve, de ce chef, limité à certains gaz et à certaines températures.

Cette perméabilité du verre de silice a été étudiée par plusieurs savants (Villard, Jacquerod et Perrot, Berthelot, Richardson et Ditto). Certains faits cependant paraissaient obscurs et H. Le Chatelier signalait, en 1914, que le

phénomène devait s'expliquer « très simplement par la solubilité des gaz dans les corps amorphes », mais que « la dissolution ne suffit pas, il faut encore la possibilité de la diffusion et celle-ci, sauf pour certains corps particuliers comme l'hydrogène, l'hélium, semble nécessiter un ramollissement préalable de la matière ». Ce point de vue a été entièrement confirmé par les recherches faites séparément, en 1915, par Mayer et Wüstner.

D'après les expériences de Mayer, à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, le verre de silice est imperméable aux gaz; l'hydrogène diffuse déjà à 330° et sous une pression inférieure de 20 cm. à la pression atmosphérique, tandis que l'azote et l'oxygène ne diffusent qu'à des pressions au moins égales à la pression atmosphérique et que la diffusion de l'azote commence seulement à 430°; enfin, pour les trois gaz, la vitesse de diffusion croît avec la température et la pression, celle de l'hydrogène étant, toutes choses égales, la plus grande et celle de l'azote la plus faible.

Wüstner a démontré que la perméabilité du verre de silice aux gaz obéit aux lois générales de la diffusion, en tenant compte de la solubilité du gaz dans la silice amorphe. Il a trouvé pour valeur du coefficient d'absorption :

à	300°	400°	600°	700-1000°
α =	0,005	0,006	0,008	0,010-0,011

A des températures de 700 à 1.000°, la solubilité de l'hydrogène dans le quartz fondu est du même ordre de grandeur que celle de l'hydrogène dans l'eau, à la température ordinaire. Enfin, Wüstner a constaté que la variation du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le verre de silice est une fonction exponentielle de la température :

t	k	t	k
300°	$0{,}73.10^{-6}$	700°	$2{,}4.10^{-6}$
400°	1,6	800°	4,2
500°	2,1	900°	7,6
600°	2,4	1.000°	10,3

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU VERRE DE SILICE

L'utilisation la plus fréquente, sinon la plus importante, du verre de silice est la construction d'appareils, tubes et récipients de toutes formes, destinés aux opérations chimiques, scientifiques et industrielles. La qualité dominante, requise pour cette application, est l'inertie à l'égard des agents chimiques, avec lesquels le verre de silice sera en contact.

L'histoire chimique de la silice, que l'on ne peut songer à exposer ici et qui est supposée connue, reste, au point de vue qualitatif, celle du verre de quartz. Cependant, ainsi que l'a fait remarquer H. Le Chatelier, les variétés allotropiques de silice doivent, théoriquement, se différencier les unes des autres par leurs propriétés chimiques, ainsi qu'elles font par leurs propriétés physiques. En raison de la faible aptitude réactionnelle de la silice, ces différences n'apparaissent généralement pas; on a pourtant réussi, depuis peu, à les constater, dans quelques cas favorables.

D'une manière générale, une substance entre plus difficilement en réaction, lorsqu'elle a été portée à haute température. L'exemple de l'alumine est tout à fait caractéristique : l'hydrate gélatineux se dissout avec la plus grande facilité dans les acides et les alcalis, l'alumine calcinée n'est plus attaquée que lentement et à chaud par les mêmes corps, l'alumine fondue est presque inattaquable. Entre la silice gélatineuse et la silice fondue, on retrouvera bien une différence de même ordre, mais moins accentuée; c'est que l'alumine fondue cristallise par refroidissement, tandis que la silice fondue est amorphe. Aussi la silice vitreuse deviendra-t-elle à la vérité plus inerte que la silice précipitée, mais elle restera plus sensible à l'action des réactifs que les variétés cristallisées, les seules qui possèdent l'état solide.

ACTION DE L'EAU Le verre de silice peut être considéré comme rigoureusement insoluble dans l'eau, même à la température de 100°, ainsi qu'il résulte des essais de Mylius et Meusser. Le conductivité électrique de l'eau n'a pas été influencée par digestion même prolongée, à 80°, avec du verre de silice pulvérisé; Kohlrausch a trouvé pour l'eau, distillée dans un récipient en verre de quartz, la conductivité 0,72. 10^{-6} mhos par cm., bien inférieure par conséquent à celle de l'eau, distillée dans le verre ordinaire. Aussi, la Commission internationale des poids atomiques a-t-elle recommandé l'usage des vases en verre de silice, pour les opérations analytiques de haute précision.



ACTION DES HYDRATES, CARBONATES ET SELS ALCALINS

Comme il était à prévoir, les hydrates et carbonates alcalins dissolvent le verre de quartz; il en est de même pour l'hydrate de baryte, et d'une façon générale pour les sels à réaction alcaline. L'action dépend d'ailleurs de la concentration, de la température et de la durée du contact.

A la température ordinaire, l'attaque est nulle pour les sels, mais déjà sensible pour les bases; elle devient plus intense à chaud. D'après les expériences de Mylius et Meusser, les poids suivants, en mg., de verre de silice ont été dissous pour une surface mouillée de 90 cm².

Température.	Durée de contact.	Réactif.	Concentration.	Perte en mmgr.
18°	2 jours	AmOH	10 %	0,8
		NaOH	10 %	0,4
		KOH	30 %	1,2
	14 jours	NaOH	1/N	2
		Na^2CO^3	1/N	0,6
		$Ba(OH)^2$	saturée	0
		Na^2HPO^4	saturée	0
100°	3 heures	NaOH	2/N	33
		KOH	2/N	31
		Na^2CO^3	2/N	10

Le verre de silice, qui a contenu une solution de potasse à 30 %, retient une petite quantité de potasse qu'on ne réussit pas à éliminer par un lavage à froid, mais qui est dissoute par l'eau chaude; il n'y aurait pas d'absorption avec une solution de soude de même concentration.

ACTION DES ACIDES

Les acides, sauf les acides phosphorique et fluorhydrique, n'attaquent pas le verre de quartz, que l'on emploie de plus en plus pour la construction des appareils à condensation des acides minéraux.

On sait que l'acide phosphorique se combine à la silice pour donner un phosphate de silice; les vases en verre de quartz ne peuvent donc subir sans altération le contact prolongé, surtout à chaud, de l'acide phosphorique.

L'acide fluorhydrique donne avec la silice, suivant les conditions de l'attaque, du fluorure de silicium ou de l'acide fluosilicique. La réaction est énergique et il faut soigneusement éviter de traiter, dans un vase en verre de quartz, des substances susceptibles de donner naissance à des composés fluorés.

Gautier et Clausmann ont étudié comparativement l'action de l'acide fluorhydrique sur le verre ordinaire, la silice vitreuse et le quartz. Les attaques relatives sont exprimées par les nombres suivants :

Verre ordinaire	1.000
Verre de silice	100
Quartz (parall. à l'axe)	11
Quartz (perpend. à l'axe)	1

Une étude d'ordre analogue a été faite par Schwarz qui a mis, dans des conditions identiques, diverses variétés de silice en présence d'une solution d'acide fluorhydrique à 1%, pendant une heure, à la température de 100°. L'acide a dissous les pourcentages ci-après :

Quartz	= 5,2 %
Tridymite	= 20,3
Cristobalite	= 25,8
Silice vitreuse	= 52,9

C'est le premier exemple net d'une différence quantitative dans les propriétés chimiques des variétés de silice.

ACTION DES MÉTAUX ET DES OXYDES

Les vases en verre de quartz ont été employés pour distiller dans le vide un assez grand nombre de métaux. D'après Krafft, les métaux exempts d'oxydes n'auraient aucune action, tandis que Schuller prétend avoir constaté une altération du récipient. Il est certain que les métaux alcalino-terreux, le magnésium, l'aluminium, le cérium, exercent une action réductrice sur la silice, si les conditions de température sont favorables. De même, à partir de 900-1.000°, les tubes de verre de silice sont fortement attaqués par les enroulements de fil de nichrome avec lesquels ils sont en contact, dans certains petits fours électriques de laboratoire et appareils de chauffage; mais à ce moment, le fil de nichrome est toujours oxydé superficiellement. On a constaté qu'à cette même température de 900° environ, le verre de quartz commence à être attaqué par les oxydes métalliques, tels que l'oxyde de cuivre.

Hedvall a déterminé en 1916 les températures minima de combinaison de la chaux avec les diverses variétés de silice. Il a trouvé que:

1° La silice précipitée, puis desséchée à 100°, est la seule forme de silice qui réagisse rapidement sur la chaux aux environs de 1.000°;

2° La silice vitreuse commence bien à réagir sur la chaux à cette même température, mais la vitesse de réaction est beaucoup plus faible, environ 0,1 par rapport à la silice précipitée;

3° Le quartz et la cristobalite ne se combinent pas à la chaux avant 1.400°, la cristobalite réagissant un peu plus difficilement que le quartz;

4° Aux environs de 1.400°, les variétés de silice se combinent rapidement à la chaux, en donnant le silicate bicalcique, tandis qu'au-dessous de 1.400°, il se formerait seulement, avec la silice amorphe, le silicate monocalcique ;

5° La température minima de formation du silicate bicalcique serait comprise entre 1.390° et 1.420° pour la silice précipitée et entre 1.412° et 1.444° pour la silice vitreuse, le quartz et la cristobalite.

Ces résultats confirment l'opinion que l'on pouvait se faire à priori des qualités chimiques du verre de quartz. Il est nettement supérieur au verre ordinaire, non seulement par son point de fusion élevé et son insensibilité aux variations de température, mais aussi par sa plus grande résistance aux agents chimiques.

A ce dernier point de vue, il se place entre la silice précipitée, plus attaquable, et les variétés cristallisées, plus résistantes.

Georges FLUSIN,
Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Transformations allotropiques de la silice :

BACHMANN, *Z. f. anorg. Chem.*, 79 (1912), 202-208. — *Ibid.*, 100 (1917), 1-76. — *Kolloïd Zeit,*, 23 (1918), 85-100.

BOWEN, *Am. Mineral.*, 4 (1919), 65-66.

BRAESCO, *C. R.*, 168 (1919), 343.

BRONN, *Der elektrische Ofen, Monogr. über angew. Elektroch.*, 34 (1910), 266-334.

BRUN, *Arch. Sc. phys. et nat. Genève*, 25 (1908), 610.

CHROUTSCHOFF, *Jahr. Miner.*, 4 (1883), 536. — *C. R.*, 104 (1887), 602.

DAUBREE, *Ann. Mines* (5), 12 (1857) 289. — *C. R.*, 45 (1857), 792.

DAY et SHEPHERD, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 28 (1906), 1089-1114.

DAY, SHEPHERD et WRIGHT, *Amer. Journ. Sc.*, (4), 22 (1906), 265.

DAY et SOSMAN, *Z. f. anorg. Chem.*, 72 (1911), 1-11.

ENDELL, *Stahl und Eisen*, 1912, 392-397.

ENDELL et RIEKE, *Z. f. anorg. Chem.*, 79 (1912), 239-259.

FENNER, *J. Wash. Acad. Sc.*, 2, 471-480. — *Journ. Soc. Glass Techn.*, 3 (1919), 116-125. — *Am. Journ. Sc.*, 36 (1913), 331-384.

FRIEDEL, *Bull. Soc. Min.*, 2 (1879), 113.

FOXWELL, *Gas World*, 68 (1918), 369-370.

HAUTEFEUILLE, *Bull. Soc. Min.*, 1 (1878), 1.

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET, *Bull. Soc. Min.*, 4 (1881), 244. — *C. R.*, 93 (1881), 686.

INSLEY et KLEIN, *Bur. Standards, Techn. Pap.*, 124, 1919.

KÖNIGSBERGER et MÜLLER, *Centrlbl. f. Min.*, 1906, 348.

LACROIX, *Bull. Soc. Min.*, 39 (1916), 154. — *Ibid.*, 38 (1915), 182-186 et 188-198.

LEBEAU, *Traité Chim. Min. Moissan*, 2 (1905), 439-440 ; 449-450.

LE CHATELIER, *C. R.*, 108 (1889), 1046. — *C. R.*, 109 (1889), 264. — *Bull. Soc. Min.*, 13 (1890), 112-119. — *C. R*, 111 (1890), 123. — La silice et les silicates, Paris, Hermann, 1914. — *C. R.*, 163 (1916), 948. — *Bull. Soc. Min.*, 39 (1916), 150-153.

MALLARD et LE CHATELIER, *C. R.*, 110, (1890), 399. — *Bull Soc. Min.*, 13 (1890), 123-129.

MALLARD, *Bull. Soc. Min.*, 13 (1890), 169-175. — *C. R.*, 110 (1890), 964.

MÜGGE, *Neues Jahrb., Festband*, 1907, 181. — *Centrlbl. f. Min.*, 1907, 195. — *Ibid.*, 1911, 7.

PARMENTIER, *Ann. Scient. Ecole Norm. Sup.*, 1882.

RANKIN, *Z. f. anorg. Chem.*, 92 (1915), 213-296.

SCHWARZ. *Z. f. anorg. Chem.*, 76 (1912), 422-424.

DE SENARMONT, *Ann. Chimie et Physique*, 32 (1851), 129.

SHEPHERD, RANKIN et WRIGHT, *Z. f. anorg. Chem.*, 68 (1910), 370-420.

SMITS et ENDELL, *Z. f. anorg. Chem.*, 80 (1913), 176-184. — *Ibid.*, 106 (1919), 143-148.

SMITS, *Z. f. physik. Chem.*, 74 (1911), 421-444. — *Ibid.*, 77 (1911), 367-387.

SPEZIA, *Atti Accad. Scienz. Torino*, 40 (1904-5), 254 : 41 1905-6), 158 : 44 (1908-9), 95.

TAMMANN, *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen* (Math.-phys.-Klasse), 30 Juillet 1911.

VANZETTI, *Atti R. Ist. Veneto*, 75 (1916), 261-266 ; 76 (1917), 287-292.

WRIGHT et LARSEN, *Z. f. anorg. Chem.*, 68 (1910), 338-369.

WRIGHT, SHEPHERD et RANKIN, *Z. f, anorg. Chem.*, 71 (1911), 52-53.

ZSIGMONDY, *Z. f. anorg. Chem.*, 71 (1911), 356-377.

Volatilisation :

CRAMER, *Z. f. angew. Chem.* (1892), 484.

GAUDIN, *C. R.*, 8 (1839), 678 et 711.

HERAEUS, *Rev. gén. Chimie*, 7 (1904), 277.

MOISSAN, *C. R.*, 138 (1904), 243.

MOTT, *Trans. Amer. Electroch. Soc.*, 34 (1918), 255-295.

VOELKER, *Z. f. angew. Chem.* (1910), 1376, 1857. — *Monit. Quesnev.* (1910), 785.

WARTENBERG, *Z. f. anorg. Chem.*, 79 (1912), 71-87.

Densité :

BOTTOMLEY, *J. Soc. Chem. Ind.*, 36 (1917), 577-80.

DAY et SHEPHERD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 28 (1906), 1095.



Endell et Rieke, *Z. f. anorg. Chem.*, 79 (1912), 251.
Königsberger, *N. Jahr. f. Min. Beil.*, 32 (1911), 108.

Dilatation :

Callendar, *Philos. Magaz.*, 23 (1912), 679 et 998.
Callendar et Moss, *Proc. Roy. Soc.*, 84 (1911), 595-7. — *Phil. Trans.*, 211 (1911), 1-32.
Chappuis, *Verh. d. Nat. Ges. Basel*, 16 (1903), 173.
Donaldson, *Collect. Res. Nat. Phys. Lab.*, 9 (1914), 181-90.
Dufour, *C. R.*, 130 (1900), 1753.
Eumorfopoulos, *Philos. Magaz.*, 23 (1912), 653.
Harlow, *Proc. Phys. Soc. London*, 24 (1912), 30. — *Ibid.*, 26 (1914), 85-94.
Holborn et Henning, *Annalen der Physik* (4), 10 (1903), 446-48.
Le Chatelier, *C. R.*, 108 (1889), 1046 ; 111 (1890), 123 ; 130 (1900), 1703.
Randall, *Phys. Rev.*, 20 (1905), 10-37.
Scheel, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 5 (1903), 119-23. — *Ibid.*, 9 (1907), 718-21.
Scheel et Heuse, *Philos. Magaz.*, 23 (1912), 412.

Chaleurs spécifiques et de transformation :

Joly, *Proc. Roy. Soc.*, 41 (1887), 250.
Lashchenko, *J. Soc. Phys. Chim. Russ.*, 42 (1911), 1604-14.
Nernst, *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 395-439.
Schulz, *Univ. Berlin. Centr. Min.*, 1911, 632-640. — *Ibid.*, 1912, 481-91.
Stierlein, *Dissert. Zürich*, 1907.
White (Wright et Larsen), *Z. f. anorg. Chem.*, 68 (1910), 355.
White, *Am. J. Sc.*, 47 (1919), 1-43.

Conductivité thermique :

Brown, *Trans. Amer. Ceram. Soc.*, 16 (1914), 382.
Lewis, *Journ. Ind. Eng. Chem.*, 7 (1915), 410.
Marshall, *Met. Chem. Eng.*, 12 (1914), 74.
Wologdine, *Rev. Métall.*, 1909 (M), 767-806.

Propriétés optiques :

Gifford et Shenstone, *Proc. Roy. Soc.*, 73 (1904), 201.
Kohlrausch et Rosc, *Z. f. Instrumentenkeurde*, 1904, 176.
Mylius et Meusser, *Z. f. angew. Chem.*, 18 (1905), 221.
Quincke, *Annalen d. Physik* (4), 7 (1902), 74.
Rankin, *Z. f. anorg. Chem.*, 92 (1915), 216.
Schumann, *Wien. Anz.*, 1900, 71-72. — Beiblatter, 24, 1900

Résistivité électrique :

Ambronn, *Physik. Zeit. Göttingen*, 14 (1913), 112-8.
Campbell, *Proc. Phys. Soc. London*, 25 (1913), 336-7.

Dévitrification du verre de silice :

Bowen, *Am. Mineral.*, 4 (1919), 65-6.
Day et Shepherd, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 28 (1906), 1095 et suivantes.
Dufour, *C. R.*, 130 (1900), 775, 1753.
Fenner, *J. Soc. Glass. Tech.*, 3 (1919), 116-25.
Heraeus, *Rev. Gén. Chim.*, 7 (1904), 277.
Herschkowitsch, *Z. f. physikal. Chem.*, 46 (1903), 412.
Lacroix, *Bull. Soc. Min.*, 39 (1916), 154.
Le Chatelier, *Bull. Soc. Min.*, 39 (1916), 150-3.
Rieke et Endell, *Archiv. f. d. physikal. Chem. der Glases u. d. Keram. Massen*, Décembre 1912. — *Silikat. Z Cobourg*, 1 (1913), 6-13.
Thomas, *Chem. Zeit.*, 36 (1912), 25. — *Monit. Quesnev.*, 1912, 2, 790.

Points de fusion de la silice :

Austen, *Philos. Mag.*, 1899, N° 1.
Bowen, *Am. J. Sc.*, 38 (1914), 218.
Brun, *Archiv. Sc. Phys. et Nat. Genève*, 13 (1902), 352.
Day et Shepherd, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 28 (1906), 1095. — *Science N. S.*, 23 (1906), 670.
Day. *Tschermak. Min. u. Petr. Mitth.*, 26 (1907), 178.
Doelter, *Physikal. Chem. Min.*, 1905, 100.
Doelter, *Tschermak. Min. u. Petr. Mitth.*, 20 (1900), 210.
Endell, *Ber. d. Vereins D. Fabriken Feuerf. Prod.*, *Sprechsall*, 45 (1913), 212-13.
Endell et Rieke, *Z. f. anorg. Chem.*, 79 (1912), 252.
Fenner, *Am. J. Sc.*, 36 (1913), 331-84 ; 37 (1914), 383. C. A., 7, (1913), 3945.
Ferguson et Merwin, *Am. J. Sc.*, 46 (1918), 417-26.
Gaudin, *C. R.*, 5 (1837), 802 ; 8 (1839), 678 et 711 ; 12 (1841). 947.
Hempel, *Z. f. Elektrochem.*, 9 (1903), 850-851.
Heraeus, *Z. f. Elektrochem.*, 9 (1903), 847-850. — *Rev. Gén Chim.*, 7 (1904), 277.
Kittl, *Z. f. anorg. Chem.*, 80 (1913), 79-92.
Lampen, *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 28 (1906), 846-853.
Quensen, *Centrtbl. f. Min.*, 1906, 657.
Rankin, *Z. f. anorg. Chem.*, 92 (1915), 215-16.
Thomas, *Chem. Zeit.*, 36 (1912), 25. — *Monit. Quesnev.*, 1912, 2, 790.

Propriétés mécaniques :

Auerbach, *Annalen der Physik* (4), 3 (1900), 116-119. — *Wiedemann's Annalen*, 58 (1896), 367 et 388.
Berndt, *J. Ind. Eng. Chem.*, 10 (1918), 942.
Schulze, *Ann. d. Physik* (4), 14 (1904), 384.
Thomas, *Chem. Zeit.*, 36 (1912), 25. — *Monit. scient. Quesnev.* (1912), 2, 790.

Perméabilité aux gaz :

Berthelot, *C R.*, 140 (1905), 821-825.
Dufour, *C. R.*, 130 (1900), 775.
Jacquerod et Perrot, *C. R.*, 138 (1904), 1032 et 139 (1904), 789.
Mayer, *Phys. Rev.* (2), 6 (1915), 283.
Richardson et Ditto, *Philos. Magaz.*, 22 (1911), 704.
Villard, *C. R.*, 130 (1900), 1752.
Wüstner, *Ann. d. Physik.*, 46 (1915), 1095.

Propriétés chimiques du verre de silice :

Baxter, *Z. f. anorg. Chem.*, 43 (1905), 14.
Ber. d. Internat. Atomgewitchs. Aussch., *Z. f. anorg. Chem.*, 38 (1904), 2.
Berthelot, *C. R.*, 140 (1905), 817-820.
Blount et Lévy, *Z. f. angew. Chem.*, 1909, 1370.
Gautier et Clausmann, *C. R.*, 157 (1913), 176.
Hedvall, *Z. f. anorg. Chem.*, 98 (1916), 57.
Krafft, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 1903, 1690.
Mylius et Meusser, *Z. f. anorg. Chem.*, 44 (1905), 221.
Schuller, *Z. f. anorg. Chem.*, 37 (1903), 69.
Schwarz, *Z. f. anorg. Chem.*, 98 (1916), 57.

G. F.

LA THERMODYNAMIQUE ET SES APPLICATIONS A L'INDUSTRIE CHIMIQUE[1]

La pensée chimique n'a pas simplement évolué depuis un quart de siècle; elle a été révolutionnée de fond en comble par la discipline thermodynamique. A l'enregistrement simple des faits et aux ébauches de théories particulières a succédé le règne des doctrines d'ensemble, d'où les faits particuliers se déduisent mathématiquement d'un petit nombre de principes généraux.

Notre époque a vu se réaliser, au moins partiellement et suivant une méthode rigoureuse, le rêve ancien, relatif à ce que le grand Lavoisier appelait la partie transcendante de la chimie, et qui traite de la prévision des réactions chimiques, c'est-à-dire des conditions dans lesquelles elles peuvent se réaliser.

THÉORIE DE L'AFFINITÉ

Avant d'en arriver là, il a fallu franchir les stades divers qui sont ceux de toute évolution de la pensée humaine. La théorie de l'affinité, la première en date, eut un caractère franchement anthropomorphique. Les corps se combinaient parce qu'ils s'aimaient mutuellement.

La combinaison chimique était une idylle.

INVARIANCE DES MASSES

A cette poésie primitive, touchante par sa naïveté, succéda la doctrine nébuleuse du phlogistique, imaginée par Stahl, et qui porte bien l'empreinte métaphysique de la pensée teutonne. On sait avec quelle belle clarté française Lavoisier la condamna, en ne faisant intervenir qu'un petit nombre d'expériences cruciales, impeccables, définitives, se rapportant aux phénomènes de combustion. C'est à cette occasion, que Lavoisier, dégageant de toute contradiction un principe qui hantait alors bien des esprits confusément, affirma l'invariance des masses et fit de l'art chimique une science exacte.

Mais l'action chimique elle-même demeurait mystérieuse.

La doctrine de Stahl résista quelque temps parce que, de ce point de vue, elle satisfaisait certaines exigences intellectuelles.

Et comme on ne détruit jamais définitivement que ce qu'on remplace, il fallait bien trouver quelque idée de remplacement.

ACTION DE MASSE ÉQUILIBRE CHIMIQUE

Berthollet chercha cette idée dans l'attraction Newtonienne dont Laplace venait de tirer un si beau parti pour la capillarité. Il ne trouva pas dans l'atomisme de Laplace ce qu'il y cherchait; mais il formula du moins les grandes règles qui portent son nom; et, dans cette œuvre extraordinaire qu'est son essai de statistique chimique, il exposa deux notions nouvelles que ses contemporains ne comprirent pas : celle d'action de masse et celle d'équilibre chimique.

Il manquait à Bertholet le style précis, élégant et clair de Lavoisier.

(1) Extrait de conférences faites à l'Association des anciens élèves de l'École Centrale des Arts et Manufactures.


PRESSBOARD
PAMPHLET BINDER
Manufactured by
GAYLORD BROS. Inc.
Syracuse, N. Y.
Stockton, Calif.


UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 059604022